

PREPARATION OF TETRAFLUOROETHYLENE*HEXAFLUOROPROPYLENE COPOLYMERS

Patent number: JP52073994
Publication date: 1977-06-21
Inventor: ADACHI TOKIO; FUMOTO SHIYOUZOU
Applicant: DAIKIN IND LTD
Classification:
- international: C08F2/18; C08F2/38; C08F4/34; C08F214/26
- european:
Application number: JP19750150276 19751216
Priority number(s): JP19750150276 19751216

Abstract not available for JP52073994

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

JP52073994

Publication Title:

**PREPARATION OF TETRAFLUOROETHYLENE=HEXAFLUOROPROPYLENE
COPOLYMERS**

Abstract:

PURPOSE: To prepare tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene copolymers with excellent thermal stability, without the shrinkage in secondary melting with heat after shaping, by the copolymerization in an aqueous medium in the presence of a specific polymerization initiator and a molecular weight modifier.

Data supplied from the esp@cenet database - <http://ep.espacenet.com>



特 許 願

昭和 50 年 12 月 16 日

特許庁長官 殿

1. 発明の名称

テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン
キョウシユウコウタイ セインソウホウ
共重合体の製造方法

2. 発明者

住所 大阪府高槻市北昭和台町 33-21

氏名 アダトキオ夫

(ほか 1 名)

3. 特許出願人

住所 大阪府大阪市北区梅田 8 番地 新阪急ビル

名称 (285) ダイキン工業株式会社

代表者 山田 稔

方式
特許

4. 代理人 〒541

住所 大阪府大阪市東区本町2-10 本町ビル内

電話 大阪 (06) 262-5521

氏名 弁理士 (6214) 青山 葆 (ほか 1 名)

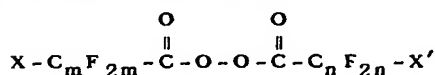
明 細 書

1. 発明の名称

テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロ
ピレン共重合体の製造方法

2. 特許請求の範囲

重合開始剤として一般式：



(たゞし X および X' はそれぞれ H または F を意味する。X が H のとき m は 4 ~ 10 の整数であり、F のとき m は 3 ~ 7 の整数である。X' が H のとき n は 4 ~ 10 の整数であり、F のとき n は 3 ~ 7 の整数である。) で示されるジ(フルオロアシル)パーオキサイド、分子量調節剤としてメタノールまたはエタノールの存在下、水性媒体中において、テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンを共重合させることを特徴とする、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

① 日本国特許庁

公開特許公報

⑪特開昭 52-73994

④③公開日 昭 52. (1977) 6.21

②①特願昭 50-150276

②②出願日 昭 50. (1975) 12.16

審査請求 未請求 (全 6 頁)

庁内整理番号

7342 45
6779 45
6779 45
7342 45

⑤②日本分類

26(3)C12/1
26(3)C12
26(3)A14
26(3)A103
26(3)A73.1

⑤① Int. Cl²

C08F214/26
C08F 21/18
C08F 21/38
C08F 41/3411
(C08F214/26
C08F214/28)

識別
記号

本発明はテトラフルオロエチレン(以下 T F E という。)とヘキサフルオロプロピレン(以下 H F P という)共重合体の製造法、特に熱安定性にすぐれた T F E - H F P 共重合体を効率的に製造する方法に関する。

本発明の主な目的は、400℃以上にも達する高温領域においても溶融粘度の低下を起さない熱的に極めて安定であり、これから成型された成型品を再溶融しても成型時の延伸方向に収縮しない T F E - H F P 共重合体の効率的な製造方法を提供することにある。

従来より公知である、過硫酸アンモニウムを重合開始剤とする乳化重合によつて得られる T F E - H F P 共重合体には、加熱成形時に溶融粘度の上昇や着色などポリマー末端の不安定性に起因する欠陥が認められ、これらの解決策としてたとえば重合開始剤としてジ(クロロフルオロアシル)パーオキサイド〔特公昭 47-44031号〕やジ(フルオロアシル)パーオキサイド〔特公昭 49-28675号〕を使用する方法が提案されて

いる。

ところで、TFE-HFP共重合体は、一般に300~380℃、場合によつては440℃にもおよぶ高温で成形されており、これらの温度領域で熱的に安定であること、特に成形加工性や機械的強度などの点から熔融加熱時に熔融粘度が大きく変化したり、低下したりしないことが要求される。前記した重合開始剤としてジ(クロロフルオロアシル)パーオキサイドを用いる方法は、得られた共重合体について、300~380℃の比較的低温領域における熔融粘度の上昇を避けることはできるが、380℃以上の高温領域ではポリマー鎖の分解が起り、熔融粘度が低下するため、この要求を充分には満足することができない。また重合開始剤としてジ(フルオロアシル)パーオキサイドを用いる方法は、通常の条件下では任意の熔融粘度の共重合体を得ることが困難であり、重合開始剤を多量に使用するとか、重合速度を極端に遅くするなど工業的に不利な条件を採用せざるを得ない。

ルまたはエタノールの存在下、水性媒体中において、TFEとHFPを共重合させることを特徴とするTFE-HFP共重合体の製造方法に存する。

本発明方法に従つて、前記の重合開始剤と分子量調節剤を組合せて使用することにより得られたTFE-HFP共重合体は、少くとも400℃までは熱的に十分な安定性を示し、短時間では420℃に達する高温にも耐えることができ、更に成型後の二次的な加熱熔融の際における収縮もないという驚くべき結果を示した。

従来、たとえば特公昭47-44031号明細書には、ジ(パーフルオロクロロアシル)パーオキサイドを使用するTFEとHFPの共重合方法において、熔融粘度を調節するために四塩化炭素、クロロホルムなどの連鎖移動剤を添加することが記載されているが、こうした方法では前記の欠点を改善することができない。これに対し特開昭50-145488号明細書には、重合系に水素や低級アルカンなどの低分子量化合物を変性剤として添加すれば前記のごとき二次加工時の収縮性

また、この共重合体から射出成型や押出成型によつて作成した成型品は、これを融点以上の温度で再熔融すると成型時の延伸方向に著しく収縮を起し、この性質は成型品の二次加工における大きな障害となる。

本発明者らは、TFE-HFP共重合体の製造に見られる上記の如き欠陥を克服すべく種々研究を重ねた結果、特定の重合開始剤と分子量調節剤の存在下、水性媒体中でTFEとHFPを共重合させることにより、容易に前記目的を達成し得る事実を見出し、本発明を完成させるに至つた。

本発明の要旨は、重合開始剤として一般式：



(ただしXおよびX'はそれぞれHまたはFを意味する。XがHのときmは4~10の整数であり、Fのときmは3~7の整数である。X'がHのときnは4~10の整数であり、Fのときnは3~7の整数である。)で示されるジ(フルオロアシル)パーオキサイド、分子量調節剤としてメタノー

ルの改善が見られることが明らかにされている。しかしこの方法によつて製造される重合体も400℃付近の高温においては加速度的な熱劣化を起し、その点で不満足なものである。本発明方法で用いるメタノールやエタノールは、上記公知方法における分子量調節剤と収縮防止剤の作用を兼ね備え、しかも同時に熱安定性の高いTFE-HFP共重合体を与えることのできるものである。

本発明方法における重合開始剤として使用される前記ジ(フルオロアシル)パーオキサイドの具体例としては、ジ(ω-ハイドロドデカフルオロヘプタノイル)パーオキサイド、ジ(パーフルオロヘプタノイル)パーオキサイド、ジ(ω-ハイドロオクタノイル)パーオキサイド、ジ(パーフルオロオクタノイル)パーオキサイドなどを挙げることができる。

分子量調節剤としてのメタノールまたはエタノールの使用量は重合条件によつて多少異なるが、通常は重合系にあるモノマー(TFE+HFP)1重量部に対しメタノールで少くとも 2×10^{-3} 重量

部、エタノールで少なくとも 2×10^{-8} 重量部とすることが必要である。従つて重合の進行に伴つて分子量調節剤が消費されて前記の量以下に減少する場合にはこれを逐次追加仕込しなければならない。たゞしメタノールの場合は減少速度が非常に緩慢であるから、通常は重合の初期に仕込めば追加仕込の必要はない。分子量調節剤の使用量が前記より少いときは本発明の効果を達成することができない。また分子量調節剤の使用量が多過ぎるときは得られる重合体は分子量が低下して各種の機械的性質が劣化すると共に、熔融粘度が下つて成型に適さないものとなる。

本発明の重合反応は自体常套の方法によつて実施すればよい。たとえば攪拌機つきのオートクレーブに水を仕込み、これに先ずHFPを圧入した後、必要量のTFEを圧入し、重合開始剤と分子量調節剤を加えて攪拌しつつ重合を開始する。重合の進行と共に圧力が低下するから、低下した圧力を補うようにTFEを圧入し、目的量の重合体が生成するまで重合を続ける。重合の際の攪拌速

度が低いと添加圧入するTFEの単量体液相への溶解が不充分であるから、あまり低い速度は好ましくない。重合終了後は残留する単量体を放出し、得られた重合体を温水で充分洗浄し、乾燥する。以上のようにして得られるTFE-HFP共重合体は粒状、粉末ないしは微粉末である。なお上記の共重合は必要に応じ乳化剤など他の添加剤の存在下で行うこともできる。また、フッ素以外のハロゲン原子を有する化合物であつても反応条件下で連鎖移動能を有しないものや、連鎖移動能を有するものであつても得られる重合体の熱安定性を損わない程度の量でなら添加することができる。

本発明によつて得られた共重合体は、圧縮成型、押出成型、射出成型、流動浸漬塗装などあらゆる溶融加工法によつてこれを加工することができ、酸化剤、還元剤、溶剤、薬品類に接すると否とを問わず、高温から極低温にわたる広範囲の温度条件下で安定であり、電気的、機械的および化学的用途に成型品として使用することができる。

以下に実施例、比較例および試験例を挙げて本

発明を更に具体的に説明する。

実施例1~4

水3ℓを収容することが出来るジャケツトつき攪拌式SUS-32オートクレーブに脱ミネラル、脱空気の純水を仕込み、内部空間を純窒素ガスで充分置換した後これを排除し、これに先ずHFP、次いでTFEを圧入し、温度を20℃に調節して、攪拌を開始する。これに重合開始剤としてジ(ω-ハイドロドデカフルオロヘプタノイル)パーオキサイドおよび分子量調節剤としてメタノールまたはエタノールを加える。反応は直ちに始まつた。反応中、圧力の降下に応じてTFEを逐次追加し、一定圧力を保つようにする。かくして一定時間反応を行つた後モノマーをパージしたところ、粒状粉末が生成していた。この粉末に純水を加え、ミキサーにより洗浄し、温度120℃の乾燥機で24時間乾燥し、重合体を得た。

以上の重合における詳細な反応条件、重合体の収量および物性を第1表に示す。

なお、重合体の物性の測定は次の方法によつて

行つた：

(1) HFP含有量(重量%)

厚さ約40μのフィルムの赤外線吸収スペクトルによつて 980 cm^{-1} の波数における吸光度を2350 cm^{-1} の波数における吸光度で割つた値を3.2倍した数値で示した。

(2) 比熔融粘度(ポアズ)

0.457Kg/cm²の剪断力下に380℃で測定した見掛け熔融粘度を意味する。すなわち、この値は高化式フローテスターにより測定したもので、重合体を内径9.5mmのシリンダーに装填し、380℃に5分間保持した後、5Kgのピストン荷重下に内径2.1mm、長さ8mmのオリフィスを通して押出し、このときの押出速度(g/分)で53150を割つて得られる値である。

(3) 収縮率(%)

高化式フローテスターを用い、重合体を内径9.5mmのシリンダーに装填し、340℃に5分間保持した後、内径1mm、長さ2mmのオリフィスを通して、25Kg/cm²の圧で垂直下方へ押し出す。自

重による延伸の差をなくするため、押出物の長さがノズル出口から常に約100～70mmの間にあるように押出物を切断し、これより長さ約30mmの押出バーを切取る。このバーを350℃で10分間加熱処理し、処理前後のバーの長さから次式により収縮率を算出する：

$$\text{収縮率} = (L - L_H / L) \times 100$$

L：加熱処理前のバーの長さ(mm)

L_H：加熱処理後のバーの長さ(mm)

なお、いずれの重合体も上記収縮率の測定におけるバーの押出によつて表面の平滑な透明性のよい押出物を与えた。

第1表

実施例	1	2	3	4
水使用量(g)	1.0	0.6	0.6	0.6
HFP仕込量(g)	1.0	0.6	0.6	0.6
TFE仕込量(g/g)	7.5	6.9	7.1	8.0
分子重量調節剤	CH ₃ OH	CH ₃ OH	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH
同仕込量(g)	1.6	1.6	1.9	0.064
重合開始剤仕込量(g)	2.8	初期 5時間毎 0.48×2	1.7	初期 3.4 5時間後 0.48
温度(℃)	20	20	20	25
反応時間(hr)	5	30	10	10
分子重量調節剤 TFE+HFP	0.014	0.025	0.029	0.0001
収量(g)	140	184	109	150
HFP含有量(重量%)	9.35	11.7	12.3	12.0
比粘度(Poise)	4.3×10 ⁵	1.2×10 ⁵	3.4×10 ⁴	6×10 ⁴
収縮率(%)	0	2.5	0	4

比較例1～4

原料使用量および反応条件を第2表のとおりとし、実施例1～4と同様の方法によりTFEとHFPの共重合を行った。得られた重合体の収量および物性を第2表に示す。

これら比較例は原料使用量や反応条件において実施例1～4と類似しているが、本発明方法の要件を満たさないものであつて、生成重合体は特に二次加工時の収縮が大きい点で不満足なものである。

第2表

比較例	1	2	3	4
水使用量(g)	1.0	1.0	1.0	0.6
HFP仕込量(g)	1.0	1.0	1.0	0.6
TFE仕込量(g/g)	7.2	7.1	7.4	7.5
分子重量調節剤	CCl ₄	CCl ₄	—	n-C ₄ H ₉ OH
同仕込量(g)	3.0	3.0	—	0.03
重合開始剤	ジ(ω-ハイドロ ドデカフルオロ ヘキサノール) パーオキサイド	ジ(トリクロロ オクタフルオロ ヘキサノール) パーオキサイド	ジ(トリクロロ オクタフルオロ ヘキサノール) パーオキサイド	ジ(ω-ハイドロ ドデカフルオロ ヘキサノール) パーオキサイド
同仕込量(g)	2.8	3.2	3.2	2.8
温度(℃)	20	20	20	20
反応時間(hr)	5	5	5	5
分子重量調節剤 TFE+HFP	—	—	—	0.0015*
収量(g)	178	141	166	75
HFP含有量(重量%)	9.8	10	9.9	9.9
比粘度(Poise)	9×10 ⁴	6.5×10 ⁴	3.2×10 ⁵	5.8×10 ⁴
収縮率(%)	37	44	40	25

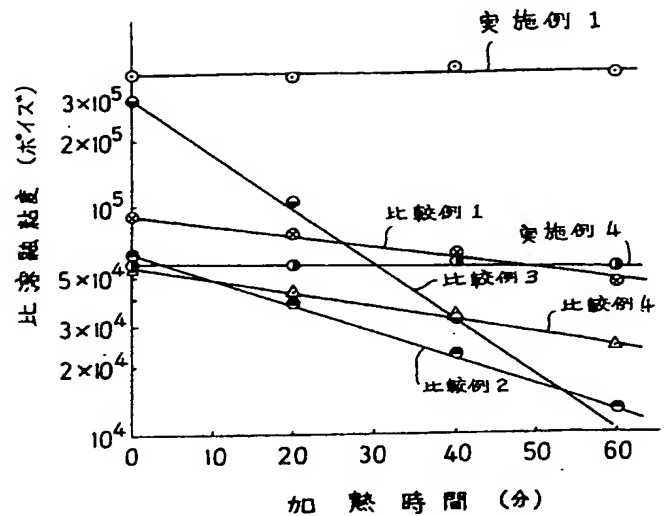
注：*）分子重量調節剤の基準量としてメタノールのみをとつた。

試験例

実施例 1 および 4 ならびに比較例 1, 2, 3 および 4 で得られた重合体を空气中で 400℃ に加熱し、それらの比溶解粘度の時間による変化を図面に示す。こゝに示されたとおり比較例 1, 2, 3 および 4 の重合体では熱劣化による比溶解粘度の低下が認められるが、実施例 1 および 4 の重合体ではそのような低下が認められず、1 時間に及ぶ熱処理にも十分耐えるものであることがわかる。

4. 図面の簡単な説明

図面は 400℃ における実施例および比較例で得られた T F E - H F P 共重合体の比溶解粘度の熱処理時間による変化を示すグラフである。



特許出願人 ダイキン工業株式会社

代理人 弁理士 青山 稔 外 1 名



5. 添附書類の目録

- | | |
|-------------|-----|
| (1) 明 細 書 | 1 通 |
| (2) 図 面 | 1 通 |
| (3) 委 任 状 | 1 通 |
| (4) 願 書 副 本 | 1 通 |

6. 前記以外の発明者および代理人

- (1) 発明者 スイタシヤマテチヨウ
 住所 大阪府吹田市山手町 4 丁目 2 番 33 号
 氏名 フモト ショウ ソウ 氏 稔 省 三

- (2) 代理人 〒541
 住所 大阪府大阪市東区本町2-10 本町ビル内
 電話 大阪 (06) 262-5521
 氏名 弁理士 (6852) 田 村 恭 生



手 続 補 正 書 (自 発)

昭和 51 年 6 月 28 日

特 許 庁 長 官 殿

1. 事件の表示

昭和 50 年特許願第 150276 号

2. 発明の名称

テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン
 共重合体の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 大阪府大阪市北区梅田 8 番地 新阪急ビル
 (285) ダイキン工業株式会社
 名 称 代表者 山 田 稔

4. 代 理 人

住所 大阪府大阪市東区本町2-10 本町ビル内
 氏名 弁理士 (6214) 青 山 稔 ほか 1 名



5. 補正命令の日付 (自 発)

6. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の項



7. 補正の内容

明細書中の次の箇所を補正いたします。

1) 明細書3頁末3行～2行

「とか、重合速度を極端に遅くする」を削除。

2) 同3頁末2行

「など」とあるを「などの」に訂正。

3) 同7頁12行

「に適さないものとなる。」の後に、次の文章を挿入。

「なお、メタノールおよびエタノールは重合系中では液状モノマーと水性媒体との双方に溶解して存在し、メタノールの場合両者への配合比はほぼ等しい。前記使用量はこれら双方への溶解量の合計である。」

以 上

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.